



⑮ **BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT**

⑫ **Patentschrift**
⑩ **DE 197 15 835 C 1**

⑤ Int. Cl.⁶:
C 07 C 219/08
C 07 C 219/06
C 11 D 1/62
A 61 K 7/50

⑳ Aktenzeichen: 197 15 835.8-44
㉔ Anmeldetag: 16. 4. 97
㉕ Offenlegungstag: –
㉖ Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: 26. 11. 98

DE 197 15 835 C 1

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

⑬ Patentinhaber:
Henkel KGaA, 40589 Düsseldorf, DE

⑦ Erfinder:
Pi Subirana, Rafael, Dr., Granollers, ES; Prat
Queralt, Esther, Dr., Alella, ES; Bigorra Llosas,
Joaquin, Dr., Sabadell, ES

⑤⑥ Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht
gezogene Druckschriften:
DE 1 95 39 846 C1

⑤④ **Esterquats**

⑤① Es werden neue Esterquats vorgeschlagen, die man erhält, indem man Methyl-diethanolamine mit einer Mischung aus Fettsäuren und Dicarbonsäuren umsetzt, die resultierenden Ester gegebenenfalls alkoxyliert und anschließend in an sich bekannter Weise quaterniert. Es werden kationische Tenside erhalten, die eine besonders hohe ökotoxikologische Verträglichkeit besitzen, synthetischen wie natürlichen Fasern einen angenehmen Griff verleihen und dabei gleichzeitig die elektrostatische Aufladung zwischen den Filamenten herabsetzen.

DE 197 15 835 C 1

Beschreibung

Gebiet der Erfindung

- 5 Die Erfindung betrifft neue Esterquats, die man erhält, indem man Methyldiethanolamine mit Fettsäuren und Dicarbonsäuren umsetzt und die resultierenden Ester – gegebenenfalls nach Alkoxylierung – in an sich bekannter Weise quaterniert.

Stand der Technik

- 10 Unter der Bezeichnung "Esterquats" werden im allgemeinen quaternierte Fettsäuretriethanolaminestersalze verstanden, die sich in breitem Umfang sowohl für die Faser- als auch für die Haaravivage eignen. In den vergangenen Jahren haben diese Stoffe infolge ihrer besseren ökotoxikologischen Verträglichkeit konventionelle quartäre Ammoniumverbindungen wie z. B. das bekannte Distearyltrimethylammoniumchlorid zu einem guten Teil vom Markt verdrängt. Übersichten zu diesem Thema sind beispielsweise von O. Ponsati in C. R. CED-Kongress, Barcelona, 1992, S. 167, R. Puchta et al. in Tens. Surf. Det., 30, 186 (1993), M. Brock in Tens. Surf. Det. 30, 394 (1993) und R. Lagerman et al. in J. Am. Oil Chem. Soc., 71, 97 (1994) erschienen. Aus der deutschen Patentschrift DE-C1 195 39 846 (Henkel) sind ferner Esterquats bekannt, die man durch Veresterung von Mischungen von Fettsäuren und Dicarbonsäuren mit Triethanolamin und anschließende Quaternierung erhält; die Farbqualität dieser Produkte ist jedoch nicht immer zufriedenstellend. Obschon
 20 Esterquats des Stands der Technik über sehr gute anwendungstechnische Eigenschaften verfügen sowie eine zufriedenstellende biologische Abbaubarkeit und eine gute hautkosmetische Verträglichkeit besitzen, gehen die Anforderungen des Verbrauchers weiterhin in die Richtung verbesserter Produkteigenschaften.

- Demzufolge hat die Aufgabe der Erfindung darin bestanden, neue, besonders hellfarbige Esterquat-Typen zur Verfügung zu stellen, die sich durch eine weiter verbesserte ökotoxikologische Verträglichkeit auszeichnen und gleichzeitig ein gutes Avivage- und Antistatikverhalten aufweisen.

Beschreibung der Erfindung

- 30 Gegenstand der Erfindung sind Esterquats, die man erhält, indem man Methyldiethanolamine mit einer Mischung aus Fettsäuren und Dicarbonsäuren umsetzt, die resultierenden Ester gegebenenfalls alkoxyliert und anschließend in an sich bekannter Weise quaterniert.

- Durch Veresterung mit einer Mischung von Fettsäuren und Dicarbonsäuren mit Methyldiethanolaminen und nachfolgende Quaternierung werden neue Ester-quattenside erhalten, die sich überraschenderweise gegenüber Produkten des Stands der Technik nicht nur durch eine besonders gute ökotoxikologische Verträglichkeit, sondern auch ausgezeichnete
 35 Haar- und Faseravivage sowie eine Verminderung der elektrostatischen Aufladung zwischen den Faserfilamenten auszeichnen. Ein besonderer Vorteil besteht in ihrer außerordentlich guten Farbqualität.

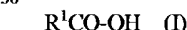
- Ein weiterer Gegenstand der Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Esterquats, bei dem man Methyldiethanolamine mit einer Mischung aus Fettsäuren und Dicarbonsäuren umsetzt und die resultierenden Ester gegebenenfalls alkoxyliert und anschließend in an sich bekannter Weise quaterniert.

Methyldiethanolamine

- Beispiele für Methyldiethanolamine, die im Sinne der Erfindung als zentrale Stickstoffverbindungen in Betracht kommen, sind in erster Linie Methyldiethanolamin sowie Anlagerungsprodukte von 1 bis 10 und vorzugsweise 2 bis 5 Mol
 45 Ethylenoxid an diese Verbindung.

Fettsäuren

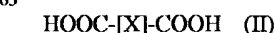
- Unter Fettsäuren sind aliphatische Carbonsäuren der Formel (I) zu verstehen,



- in der R^1CO für einen aliphatischen, linearen oder verzweigten Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen und 0 und/oder 1, 2 oder 3 Doppelbindungen steht. Typische Beispiele sind Capronsäure, Caprylsäure, 2-Ethylhexansäure, Caprinsäure, Laurinsäure, Isotridecansäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Palmoleinsäure, Stearinsäure, Isostearinsäure, Ölsäure, Elaidinsäure, Petroselinsäure, Linolsäure, Linolensäure, Elacostearinsäure, Arachinsäure, Gadoleinsäure, Behensäure und Erucasäure sowie deren technische Mischungen, die z. B. bei der Druckspaltung von natürlichen Fetten und Ölen, bei der Reduktion von Aldehyden aus der Roelen'schen Oxosynthese oder der Dimerisierung von ungesättigten Fettsäuren anfallen. Bevorzugt sind technische Fettsäuren mit 12 bis 18 Kohlenstoffatomen wie beispielsweise Kokos-, Palm-,
 60 Palmkern- oder Talgfettsäure, vorzugsweise in gehärteter bzw. teilgehärteter Form.

Dicarbonsäuren

- Dicarbonsäuren, die im Sinne der Erfindung als Einsatzstoffe in Betracht kommen, folgen der Formel (II),



in der X für eine gegebenenfalls hydroxysubstituierte Alkylengruppe mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen steht. Typische

Beispiele sind Bernsteinsäure, Maleinsäure, Glutarsäure, 1,12-Dodecandisäure und insbesondere Adipinsäure.

Veresterung

Die Fettsäuren und die Dicarbonsäuren können – bezogen auf die im Molekül enthaltenen Carboxylgruppen – im molaren Verhältnis von 1 : 1 bis 1 : 2 eingesetzt werden. Es hat sich jedoch als vorteilhaft erwiesen, ein molares Verhältnis von 1 : 1, 2 bis 1 : 1,6 einzustellen. Die Methyl-diethanolamine einerseits und die Säuren – also Fettsäuren und Dicarbonsäuren – zusammen genommen und wieder bezogen auf die insgesamt enthaltenen Carboxylgruppen – können im molaren Verhältnis 1 : 1,3 bis 1 : 2,4 eingesetzt werden. Als optimal hat sich ein molares Verhältnis Methyl-diethanolamin: Säuren von 1 : 1,4 bis 1 : 2,0 erwiesen.

Die Veresterung kann in an sich bekannter Weise durchgeführt werden, wie sie beispielsweise in der Internationalen Patentanmeldung WO 9101295 (Henkel) beschrieben wird. Vorteilhafterweise erfolgt die Veresterung bei Temperaturen von 120 bis 220 und insbesondere 130 bis 170°C und Drücken von 0,01 bis 1 bar. Als geeignete Katalysatoren haben sich hypophosphorige Säuren bzw. deren Alkalisalze, vorzugsweise Natriumhypophosphit bewährt, die in Mengen von 0,01 bis 0,1 und vorzugsweise 0,05 bis 0,07 Gew.-% – bezogen auf die Einsatzstoffe – eingesetzt werden können. Im Hinblick auf eine besonders hohe Farbqualität und -stabilität hat sich die Mitverwendung von Alkali- und/oder Erdalkaliborhydriden, wie beispielsweise Kalium-, Magnesium- und insbesondere Natriumborhydrid als vorteilhaft erwiesen. Die Co-Katalysatoren setzt man üblicherweise in Mengen von 50 bis 1000 und insbesondere 100 bis 500 ppm – wieder bezogen auf die Einsatzstoffe – ein. Entsprechende Verfahren sind auch Gegenstand der beiden Deutschen Patentschriften DE-C1 43 08 792 und DE-C1 44 09 322 (Henkel), auf deren Lehren hiermit ausdrücklich Bezug genommen wird. Es ist möglich, Mischungen der Fettsäuren und Dicarbonsäuren einzusetzen oder aber die Veresterung mit den beiden Komponenten nacheinander durchzuführen.

Alkoxylierung

Zur Herstellung von polyalkylenoxidhaltigen Esterquats kann man nach zwei Alternativen verfahren. Zum einen kann man ethoxylierte Methyl-diethanolamine einsetzen. Dies hat den Vorteil, daß die Alkylenoxidverteilung im später resultierenden Esterquat bezüglich der drei OH-Gruppen des Amins annähernd gleich ist. Nachteilig ist jedoch, daß die Veresterung aus sterischen Gründen schwieriger wird. Die Methode der Wahl besteht daher darin, den Ester vor der Quaternierung zu alkoxylieren. Dies kann in an sich bekannter Weise geschehen, d. h. in Anwesenheit basischer Katalysatoren und bei erhöhten Temperaturen. Als Katalysatoren kommen beispielsweise Alkali- und Erdalkalihydroxide und -alkoholate, vorzugsweise Natriumhydroxid und insbesondere Natriummethanolat in Betracht; die Einsatzmenge liegt üblicherweise bei 0,5 bis 5 und vorzugsweise 1 bis 3 Gew.-% – bezogen auf die Einsatzstoffe. Bei Verwendung dieser Katalysatoren werden in erster Linie freie Hydroxylgruppen alkoxyliert. Setzt man als Katalysatoren jedoch calcinierte oder mit Fettsäuren hydrophobisierte Hydrotalcite ein, kommt es auch zu einer Insertion der Alkylenoxide in die Esterbindungen. Diese Methode ist bevorzugt, wenn man eine Alkylenoxidverteilung wünscht, die der bei Einsatz von alkoxylierten Tri-alkanolaminen nahe kommt. Als Alkylenoxide können Ethylen- und Propylenoxid sowie deren Gemische (Random- oder Blockverteilung) eingesetzt werden. Die Reaktion wird üblicherweise bei Temperaturen im Bereich von 100 bis 180°C durchgeführt. Durch den Einbau von im Durchschnitt 1 bis 10 Mol Alkylenoxid pro Mol Ester wird die Hydrophilie der Esterquats gesteigert, die Löslichkeit verbessert und die Reaktivität gegenüber anionischen Tensiden herabgesetzt.

Quaternierung und Alkylierungsmittel

Die Quaternierung der Fettsäure/Dicarbonsäuremethyl-diethanolaminester kann in an sich bekannter Weise durchgeführt werden. Obschon die Umsetzung mit den Alkylierungsmitteln auch in Abwesenheit von Lösungsmitteln durchgeführt werden kann, empfiehlt sich die Mitverwendung zumindest von geringen Mengen Wasser oder niederen Alkoholen, vorzugsweise Isopropylalkohol, zur Herstellung von Konzentraten, die einen Feststoffanteil von mindestens 80 und insbesondere mindestens 90 Gew.-% aufweisen. Als Alkylierungsmittel kommen Alkylhalogenide wie beispielsweise Methylchlorid, Dialkylsulfate wie beispielsweise Dimethylsulfat oder Diethylsulfat oder Dialkylcarbonate wie beispielsweise Dimethylcarbonat oder Diethylcarbonat in Frage. Üblicherweise werden die Ester und die Alkylierungsmittel im molaren Verhältnis 1 : 0,95 bis 1 : 1,05, also annähernd stöchiometrisch eingesetzt. Die Reaktionstemperatur liegt gewöhnlich bei 40 bis 80 und insbesondere bei 50 bis 60°C. Im Anschluß an die Reaktion empfiehlt es sich, nichtumgesetztes Alkylierungsmittel durch Zugabe beispielsweise von Ammoniak, einem (Alkanol)amin, einer Aminosäure oder einem Oligopeptid zu zerstören, wie dies beispielsweise in der deutschen Patentanmeldung DE-A1 40 26 184 (Henkel) beschrieben wird.

Dispergatoren und Emulgatoren

Üblicherweise wird die Quaternierung entweder wasserfrei oder in Gegenwart von geringen Mengen eines Lösungsmittels (z. B. Isopropylalkohol) durchgeführt. Je nach Einsatzzweck der Esterquats kann es jedoch vorteilhaft sein, einen zukünftig mitzuverwendenden Dispergator oder Emulgator in das Reaktionsprodukt einzubauen, d. h. auf das eigentliche Lösungsmittel zu verzichten, das ja eigentlich nur dazu dient, eine flüssige Phase herzustellen, und die Quaternierung in Gegenwart des Dispergatoren/Emulgators als Solvens durchzuführen. Entsprechende Verfahren sind beispielsweise in den deutschen Patentschriften DE-C1 43 08 794, DE-C1 43 35 782 und DE-C1 43 39 643 (Henkel) beschrieben.

Als Dispergatoren und/oder Emulgatoren kommen beispielsweise Fettalkohole in Betracht. Typische Vertreter sind Capronalkohol, Caprylalkohol, 2-Ethylhexylalkohol, Caprinalkohol, Laurylalkohol, Isotridecylalkohol, Myristylalkohol, Cetylalkohol, Palmoleylalkohol, Stearylalkohol, Isostearylalkohol, Oleylalkohol, Elaidylalkohol, Petroselinylalko-

hol, Linolylalkohol, Linolenylalkohol, Elaeostearylalkohol, Arachylalkohol, Gadoleylalkohol, Behenylalkohol, Erucylalkohol und Brassidylalkohol sowie deren technische Mischungen, die z. B. bei der Hochdruckhydrierung von technischen Methylestern auf Basis von Fetten und Ölen oder Aldehyden aus der Roelen'schen Oxosynthese sowie als Monomerfraktion bei der Dimerisierung von ungesättigten Fettalkoholen anfallen. Bevorzugt sind technische Fettalkohole mit

5 12 bis 18 Kohlenstoffatomen wie beispielsweise Kokos-, Palm-, Palmkern- oder Talgfettalkohol.
Weiterhin sind als Dispergatoren und/oder Emulgatoren Polyole geeignet. Typische Vertreter sind

- Glycerin;
- Alkylenglycole wie beispielsweise Ethylenglycol, Diethylenglycol, Propylenglycol;
- 10 - technische Oligoglyceringemische mit einem Eigenkondensationsgrad von 1,5 bis 10 wie etwa technische Diglyceringemische mit einem Diglyceringehalt von 40 bis 50 Gew.-%;
- Methylverbindungen, wie insbesondere Trimethylolethan, Trimethylolpropan, Trimethylolbutan, Pentaerythrit und Dipentaerythrit;
- Niedrigalkylglucoside, insbesondere solche, mit 1 bis 8 Kohlenstoffen im Alkylrest wie beispielsweise Methyl- und Butylglucosid;
- 15 - Zuckeralkohole mit 5 bis 12 Kohlenstoffatomen wie beispielsweise Sorbit oder Mannit,
- Zucker mit 5 bis 12 Kohlenstoffatomen wie beispielsweise Glucose oder Saccharose;
- Aminozucker wie beispielsweise Glucamin.

20 Als weitere Gruppe von geeigneten Dispergatoren und/oder Emulgatoren sind Partialglyceride wie z. B. Mono- und/oder Diglyceride sowie anionische und nichtionische Tenside zu nennen. Unter den nichtionischen Tensiden ist der Einsatz von Alkyloligoglucosiden, Fettsäure-N-alkylglucamiden und/oder Anlagerungsprodukten von durchschnittlich 1 bis 50 Mol Ethylenoxid an die oben genannten Fettalkohole besonders bevorzugt. Das Gewichtsverhältnis Ester zu Dispergator/Emulgator kann im Bereich 30 : 70 bis 70 : 30 liegen.

25 Tenside

Die erfindungsgemäßen Esterquats können zusammen mit weiteren anionischen, nichtionischen, kationischen und/oder amphoteren Tensiden eingesetzt werden. Wegen des Problems der Adduktbildung zwischen kationischen und anionischen Tensiden sind natürlich Mischungen der Esterquats mit nichtionischen, amphoteren und zwitterionischen Tensiden bevorzugt. Esterquats, insbesondere solche, die über Polyoxyalkylengruppen verfügen, besitzen jedoch gegenüber anionischen Tensiden eine vergleichsweise stark herabgesetzte Reaktivität, so daß das Problem der Salzbildung und/oder Inaktivierung in der Praxis kaum zum Tragen kommt.

Typische Beispiele für anionische Tenside sind Alkylbenzolsulfonate, Alkansulfonate, Olefinsulfonate, Alkylethersulfonate, Glycerinethersulfonate, α -Methylestersulfonate, Sulfo-fettsäuren, Alkylsulfate, Fettalkoholethersulfate, Glycerinethersulfate, Hydroxymischethersulfate, Monoglyccrid(ether)sulfate, Fettsäureamid(ether)sulfate, Mono- und Dialkylsulfosuccinate, Mono- und Dialkylsulfosuccinamate, Sulfotriglyceride, Amidseifen, Ethercarbonsäuren und deren Salze, Fettsäureisethionate, Fettsäuresarcosinate, Fettsäuretauride, Acyllactylate, Acyltartrate, Acylglutamate, Acylaspartate, Alkyloligoglucosidsulfate, Proteinfettsäurekondensate (insbesondere pflanzliche Produkte auf Weizenbasis) und Alkyl(ether)phosphate. Sofern die anionischen Tenside Polyglycoletherketten enthalten, können diese eine konventionelle, vorzugsweise jedoch eine eingeeengte Homologenverteilung aufweisen. Typische Beispiele für nichtionische Tenside sind Fettalkoholpolyglycolether, Alkylphenolpolyglycolether, Fettsäurepolyglycolester, Fettsäureamidpolyglycolether, Fettaminpolyglycolether, alkoxylierte Triglyceride, Mischether bzw. Mischformale, Alk(en)yloligoglykoside, Fettsäure-N-alkylglucamide, Proteinhydrolysate (insbesondere pflanzliche Produkte auf Weizenbasis), Polyolfettsäureester, Zuckerester, Sorbitanester, Polysorbate und Aminoxide. Sofern die nichtionischen Tenside Polyglycoletherketten enthalten, können diese eine konventionelle, vorzugsweise jedoch eine eingeeengte Homologenverteilung aufweisen. Typische Beispiele für kationische Tenside sind quartäre Ammoniumverbindungen und Esterquats, insbesondere quaternierte Fettsäuretrialkanolaminester-Salze. Typische Beispiele für amphotere bzw. zwitterionische Tenside sind Alkylbetaine, Alkylamidobetaine, Aminopropionate, Aminoglycinate, Imidazoliumbetaine und Sulfobetaine. Bei den genannten Tensiden handelt es sich ausschließlich um bekannte Verbindungen. Hinsichtlich Struktur und Herstellung dieser Stoffe sei auf einschlägige Übersichtsarbeiten beispielsweise J. Falbe (ed.), "Surfactants in Consumer Products", Springer Verlag, Berlin, 1987, S. 54-124 oder J. Falbe (ed.), "Katalysatoren, Tenside und Mineralöladditive", Thieme Verlag, Stuttgart, 1978, S. 123-217 verwiesen. Aus anwendungstechnischer Sicht sind Abmischungen von Esterquats mit den genannten Tensiden im Gewichtsverhältnis 10 : 90 bis 90 : 10 bevorzugt. Besonders vorteilhafte Eigenschaften werden bei Kombinationen von Esterquats mit Alkyloligoglucosiden, Fettsäure-N-alkylglucamiden und/oder Betainen erhalten.

Gewerbliche Anwendbarkeit

Die erfindungsgemäßen Esterquats weisen ein ausgezeichnetes Avivagevermögen auf, sind bei Vorliegen einer Betainstruktur schaumstark und reinigungsstark, vermindern als Kationtenside die elektrostatische Aufladung zwischen synthetischen und natürlichen Fasern, auch Keratinfasern, und zeichnen sich durch besonders vorteilhafte ökotoxikologische Verträglichkeit aus.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung betrifft daher ihre Verwendung zur Herstellung von oberflächenaktiven Mitteln wie z. B. Wasch-, Spül-, Reinigungs- und Avivagemitteln sowie vorzugsweise kosmetischen Zubereitungen zur Haar- und Körperpflege, in denen sie in Mengen von 1 bis 50, vorzugsweise 3 bis 35 Gew.-% – bezogen auf die Mittel – enthalten sein können.

Kosmetische Zubereitungen auf Basis der erfindungsgemäßen neuen Esterquats, wie beispielsweise Haarshampoos, Haarlotionen, Schaumbäder, Cremes, Lotionen oder Salben, können ferner als weitere Hilfs- und Zusatzstoffe Ölkörper, Emulgatoren, Überfettungsmittel, Stabilisatoren, Wachse, Konsistenzgeber, Verdickungsmittel, Kationpolymere, Siliconverbindungen, biogene Wirkstoffe, Antischuppenmittel, Filmbildner, Konservierungsmittel, Hydrotrope, Solubilisatoren, UV-Lichtschutzfilter, Insektenrepellentien, Selbstbräuner, Farb- und Duftstoffe enthalten.

Als Ölkörper kommen beispielsweise Guerbetalkohole auf Basis von Fettalkoholen mit 6 bis 18, vorzugsweise 8 bis 10 Kohlenstoffatomen, Ester von linearen C₆-C₂₂-Fettsäuren mit linearen C₆-C₂₂-Fettalkoholen, Ester von verzweigten C₆-C₁₃-Carbonsäuren mit linearen C₆-C₂₂-Fettalkoholen, Ester von linearen C₆-C₂₂-Fettsäuren mit verzweigten Alkoholen, insbesondere 2-Ethylhexanol, Ester von linearen und/oder verzweigten Fettsäuren mit mehrwertigen Alkoholen (wie z. B. Propylenglycol, Dimerdiol oder Trimertriol) und/oder Guerbetalkoholen, Triglyceride auf Basis C₆-C₁₀-Fettsäuren, Ester von C₆-C₂₂-Fettalkoholen und/oder Guerbetalkoholen mit aromatischen Carbonsäuren, insbesondere Benzoesäure, pflanzliche Öle, verzweigte primäre Alkohole, substituierte Cyclohexane, lineare C₆-C₂₂-Fettalkoholcarbonate Guerbetcarbonate, Dialkylether, Siliconöle und/oder aliphatische bzw. naphthenische Kohlenwasserstoffe in Betracht.

Als Emulgatoren kommen beispielsweise nichtionogene Tenside aus mindestens einer der folgenden Gruppen in Frage:

- (1) Anlagerungsprodukte von 2 bis 30 Mol Ethylenoxid und/oder 0 bis 5 Mol Propylenoxid an lineare Fettalkohole mit 8 bis 22 C-Atomen, an Fettsäuren mit 12 bis 22 C-Atomen und an Alkylphenole mit 8 bis 15 C-Atomen in der Alkylgruppe;
- (2) C_{12/18}-Fettsäuremono- und -diester von Anlagerungsprodukten von 1 bis 30 Mol Ethylenoxid an Glycerin;
- (3) Glycerinmono- und -diester und Sorbitanmono- und -diester von gesättigten und ungesättigten Fettsäuren mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen und deren Ethylenoxidanlagerungsprodukte;
- (4) Alkylmono- und -oligoglycoside mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen im Alkylrest und deren ethoxylierte Analoga;
- (5) Anlagerungsprodukte von 15 bis 60 Mol Ethylenoxid an Ricinusöl und/oder gehärtetes Ricinusöl;
- (6) Polyol- und insbesondere Polyglycerinester wie z. B. Polyglycerinpolyricinoleat oder Polyglycerinpoly-12-hydroxystearat. Ebenfalls geeignet sind Gemische von Verbindungen aus mehreren dieser Substanzklassen;
- (7) Anlagerungsprodukte von 2 bis 15 Mol Ethylenoxid an Ricinusöl und/oder gehärtetes Ricinusöl; (8) Partialester auf Basis linearer, verzweigter, ungesättigter bzw. gesättigter C_{6/22}-Fettsäuren, Ricinolsäure sowie 12-Hydroxystearinsäure und Glycerin, Polyglycerin, Pentaerythrit, Dipentaerythrit, Zuckeralkohole (z. B. Sorbit), Alkylglucoside (z. B. Methylglucosid, Butylglucosid, Laurylglucosid) sowie Polyglucoside (z. B. Cellulose);
- (9) Trialkylphosphate sowie Mono-, Di- und/oder Tri-PEG-alkylphosphate;
- (10) Wollwachsalkohole;
- (11) Polysiloxan-Polyalkyl-Polyether-Copolymere bzw. entsprechende Derivate;
- (12) Mischester aus Pentaerythrit, Fettsäuren, Citronensäure und Fettalkohol gemäß DE-PS 11 65 574 und/oder Mischester von Fettsäuren mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, Methylglucose und Polyolen, vorzugsweise Glycerin sowie
- (13) Polyalkylenglycole.

Die Anlagerungsprodukte von Ethylenoxid und/oder von Propylenoxid an Fettalkohole, Fettsäuren, Alkylphenole, Glycerinmono- und -diester sowie Sorbitanmono- und -diester von Fettsäuren oder an Ricinusöl stellen bekannte, im Handel erhältliche Produkte dar. Es handelt sich dabei um Homologengemische, deren mittlerer Alkoxyierungsgrad dem Verhältnis der Stoffmengen von Ethylenoxid und/oder Propylenoxid und Substrat, mit denen die Anlagerungsreaktion durchgeführt wird, entspricht. C_{12/18}-Fettsäuremono- und -diester von Anlagerungsprodukten von Ethylenoxid an Glycerin sind aus DE-PS 20 24 051 als Rückfettungsmittel für kosmetische Zubereitungen bekannt.

C_{8/18}-Alkylmono- und -oligoglycoside, ihre Herstellung und ihre Verwendung als oberflächenaktive Stoffe sind aus einer Vielzahl von Veröffentlichungen bekannt. Ihre Herstellung erfolgt insbesondere durch Umsetzung von Glucose oder Oligosacchariden mit primären Alkoholen mit 8 bis 18 C-Atomen. Bezüglich des Glycosidrestes gilt, daß sowohl Monoglycoside, bei denen ein cyclischer Zuckerrest glycosidisch an den Fettalkohol gebunden ist, als auch oligomere Glycoside mit einem Oligomerisationsgrad bis vorzugsweise etwa 8 geeignet sind. Der Oligomerisationsgrad ist dabei ein statistischer Mittelwert, dem eine für solche technischen Produkte übliche Homologenverteilung zugrunde liegt.

Weiterhin können als Emulgatoren zwitterionische Tenside verwendet werden. Als zwitterionische Tenside werden solche oberflächenaktiven Verbindungen bezeichnet, die im Molekül mindestens eine quartäre Ammoniumgruppe und mindestens eine Carboxylat- und eine Sulfonatgruppe tragen. Besonders geeignete zwitterionische Tenside sind die sogenannten Betaine wie die N-Alkyl-N,N-dimethylammoniumglycinat, beispielsweise das Kokosalkyldimethylammoniumglycinat, N-Acylaminopropyl-N,N-dimethylammoniumglycinat, beispielsweise das Kokosacylaminopropyl dimethylammoniumglycinat, und 2-Alkyl-3-carboxylmethyl-3-hydroxyethylimidazoline mit jeweils 8 bis 18 C-Atomen in der Alkyl- oder Acylgruppe sowie das Kokosacylaminocetylhydroxyethylcarboxymethylglycinat. Besonders bevorzugt ist das unter der CTFA-Bezeichnung Cocamidopropyl Betaine bekannte Fettsäureamid-Derivat. Ebenfalls geeignete Emulgatoren sind ampholytische Tenside. Unter ampholytischen Tensiden werden solche oberflächenaktiven Verbindungen verstanden, die außer einer C_{8/18}-Alkyl- oder -Acylgruppe im Molekül mindestens eine freie Aminogruppe und mindestens eine -COOH- oder -SO₃H-Gruppe enthalten und zur Ausbildung innerer Salze befähigt sind. Beispiele für geeignete ampholytische Tenside sind N-Alkylglycine, N-Alkylpropionsäuren, N-Alkylaminobuttersäuren, N-Alkyliminodipropionsäuren, N-Hydroxyethyl-N-alkylamidopropylglycine, N-Alkyltaurine, N-Alkylsarcosine, 2-Alkylaminopropionsäuren und Alkylaminoessigsäuren mit jeweils etwa 8 bis 18 C-Atomen in der Alkylgruppe. Besonders bevorzugte ampholytische Tenside sind das N-Kokosalkylaminopropionat, das Kokosacylaminocetylaminopropionat und das C_{12/18}-Acylsarcosin. Neben den ampholytischen kommen auch quartäre Emulgatoren in Betracht, wobei solche vom Typ

der Esterquats, vorzugsweise methylquaternierte Difettsäuretriethanolaminester-Salze, besonders bevorzugt sind.

Als Überfettungsmittel können Substanzen wie beispielsweise Lanolin und Lecithin sowie polyethoxylierte oder acylierte Lanolin- und Lecithinderivate, Polyolfettsäureester, Monoglyceride und Fettsäurealkanamide verwendet werden, wobei die letzteren gleichzeitig als Schaumstabilisatoren dienen. Als Konsistenzgeber kommen in erster Linie Fettalkohole mit 12 bis 22 und vorzugsweise 16 bis 18 Kohlenstoffatomen und daneben Partialglyceride in Betracht. Bevorzugt ist eine Kombination dieser Stoffe mit Alkyloligoglucosiden und/oder Fettsäure-N-methylglucamiden gleicher Kettenlänge und/oder Polyglycerinpoly-12-hydroxystearaten. Geeignete Verdickungsmittel sind beispielsweise Polysaccharide, insbesondere Xanthan-Gum, Guar-Guar, Agar-Agar, Alginate und Tylosen, Carboxymethylcellulose und Hydroxyethylcellulose, ferner höhermolekulare Polyethylenglycolmono- und -diester von Fettsäuren, Polyacrylate, (z. B. Carbopole® von Goodrich oder Synthalone® von Sigma), Polyacrylamide, Polyvinylalkohol und Polyvinylpyrrolidon, Tenside wie beispielsweise ethoxylierte Fettsäureglyceride, Ester von Fettsäuren mit Polyolen wie beispielsweise Pentaerythrit oder Trimethylolpropan, Fettalkoholethoxylate mit eingengter Homologenverteilung oder Alkyloligoglucoside sowie Elektrolyte wie Kochsalz und Ammoniumchlorid.

Geeignete kationische Polymere sind beispielsweise kationische Cellulosederivate, wie z. B. ein quaternierte Hydroxyethylcellulose, die unter der Bezeichnung Polymer JR 400® von Amerchol erhältlich ist, kationische Stärke, Copolymere von Diallylammoniumsalzen und Acrylamiden, quaternierte Vinylpyrrolidon/Vinylimidazol-Polymere wie z. B. Luviquat® (BASF), Kondensationsprodukte von Polyglycolen und Aminen, quaternierte Kollagenpolypeptide wie beispielsweise Lauryldimonium hydroxypropyl hydrolyzed collagen (Lamequat®/Grütau), quaternierte Weizenpolypeptide, Polyethylenimin, kationische Siliconpolymere wie z. B. Amidomethicone, Copolymere der Adipinsäure und Dimethylaminohydroxypropyldiethyltrimamin (Cartaretine®/Sandoz), Copolymere der Acrylsäure mit Dimethyldiallylammoniumchlorid (Merquat® 550/Chemviron), Polyaminopolyamide wie z. B. beschrieben in der FR-A 2252840 sowie deren vernetzte wasserlöslichen Polymere, kationische Chitinderivate wie beispielsweise quaterniertes Chitosan, gegebenenfalls mikrokristallin verteilt, Kondensationsprodukte aus Dihalogenkalkylen wie z. B. Dibrombutan mit Bisdialkylaminen wie z. B. Bis-Dimethylamino-1,3-propan, kationischer Guar-Gum wie z. B. Jaguar® CBS, Jaguar® C-17, Jaguar® C-16 der Celanese, quaternierte Ammoniumsalz-Polymere wie z. B. Mirapol® A-15, Mirapol® AD-1, Mirapol® AZ-1 der Miranol.

Geeignete Siliconverbindungen sind beispielsweise Dimethylpolysiloxane, Methyl-phenylpolysiloxane, cyclische Silicone sowie amino-, fettsäure-, alkohol-, polyether-, epoxy-, fluor- und/oder alkylmodifizierte Siliconverbindungen, die bei Raumtemperatur sowohl flüssig als auch harzförmig vorliegen können. Typische Beispiele für Fette sind Glyceride, als Wachse kommen u. a. Bienenwachs, Carnaubawachs, Candelillawachs, Montanwachs, Paraffinwachs oder Mikrowachse gegebenenfalls in Kombination mit hydrophilen Wachsen, z. B. Cetylstearylalkohol oder Partialglyceriden in Frage. Als Perlglanzwachse können insbesondere Mono- und Difettsäureester von Polyalkylenglycolen, Partialglyceride oder Ester von Fettalkoholen mit mehrwertigen Carbonsäuren bzw. Hydroxycarbonsäuren verwendet werden. Als Stabilisatoren können Metallsalze von Fettsäuren wie z. B. Magnesium-, Aluminium- und/oder Zinkstearat eingesetzt werden. Unter biogenen Wirkstoffen sind beispielsweise Tocopherol, Tocopherolacetat, Tocopherolpalmitat, Ascorbinsäure, Retinol, Bisabolol, Allantoin, Phytantriol, Panthenol, AHA-Säuren, Pflanzenextrakte und Vitaminkomplexe zu verstehen. Als Antischuppenmittel können Climbazol, Octopirox und Zinkpyrethion eingesetzt werden. Gebräuchliche Filmbildner sind beispielsweise Chitosan, mikrokristallines Chitosan, quaterniertes Chitosan, Polyvinylpyrrolidon, Vinylpyrrolidon-Vinylacetat-Copolymerisate, Polymere der Acrylsäurereihe, quaternäre Cellulose-Derivate, Kollagen, Hyaluronsäure bzw. deren Salze und ähnliche Verbindungen.

Unter UV-Lichtschutzfiltern sind organische Substanzen zu verstehen, die in der Lage sind, ultraviolette Strahlen zu absorbieren und die aufgenommene Energie in Form längerwelliger Strahlung, z. B. Wärme wieder abzugeben. Typische Beispiele sind 4-Aminobenzoesäure sowie ihre Ester und Derivate (z. B. 2-Ethylhexyl-p-dimethylaminobenzoat oder p-Dimethylaminobenzoesäureoctylester), Methoxyzimtsäure und ihre Derivate (z. B. 4-Methoxyzimtsäure-2-ethylhexylester), Benzophenone (z. B. Oxybenzon, 2-Hydroxy-4-methoxybenzophenon), Dibenzoylmethane, Salicylatester, 2-Phenylbenzimidazol-5-sulfonsäure, 1-(4-tert-Butylphenyl)-3-(4'-methoxyphenyl)-propan-1,3-dion, 3-(4'-Methylbenzylidenbornan-2-on, Methylbenzylidencampher und dergleichen. Weiterhin kommen für diesen Zweck auch feindisperse Metalloxide bzw. Salze in Frage, wie beispielsweise Titandioxid, Zinkoxid, Eisenoxid, Aluminiumoxid, Ceroxid, Zirkoniumoxid, Silicate (Talk) und Bariumsulfat. Die Partikel sollten dabei einen mittleren Durchmesser von weniger als 100 nm, vorzugsweise zwischen 5 und 50 nm und insbesondere zwischen 15 und 30 nm aufweisen. Sie können eine sphärische Form aufweisen, es können jedoch auch solche Partikel zum Einsatz kommen, die eine ellipsoide oder in sonstiger Weise von der sphärischen Gestalt abweichende Form besitzen. Neben den beiden vorgenannten Gruppen primärer Lichtschutzstoffe können auch sekundäre Lichtschutzmittel vom Typ der Antioxidantien eingesetzt werden, die die photochemische Reaktionskette unterbrechen, welche ausgelöst wird, wenn UV-Strahlung in die Haut eindringt. Typische Beispiele hierfür sind Superoxid-Dismutase, Tocopherole (Vitamin E) und Ascorbinsäure (Vitamin C). Zur Verbesserung des Fließverhaltens können ferner Hydrotrope wie beispielsweise Ethanol, Isopropylalkohol, oder die eingangs genannten Polyole eingesetzt werden.

Als Konservierungsmittel eignen sich beispielsweise Phenoxyethanol, Formaldehydlösung, Parabene, Pentandiol oder Sorbinsäure. Als Insekten-Repellentien kommen N,N-Diethyl-m-touluamid, 1,2-Pentandiol oder Insect repellent 3535 in Frage, als Selbstbräuner eignet sich Dihydroxyaceton. Als Farbstoffe können die für kosmetische Zwecke geeigneten und zugelassenen Substanzen verwendet werden, wie sie beispielsweise in der Publikation "Kosmetische Farbmittel" der Farbstoffkommission der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Verlag Chemie, Weinheim, 1984, S. 81–106 zusammengestellt sind. Diese Farbstoffe werden üblicherweise in Konzentrationen von 0,001 bis 0,1 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Mischung, eingesetzt.

Der Gesamtanteil der Hilfs- und Zusatzstoffe kann 1 bis 50, vorzugsweise 5 bis 40 Gew.-% – bezogen auf die Mittel – betragen. Die Herstellung der Mittel kann durch übliche Kalt- oder Heißprozesse erfolgen; vorzugsweise arbeitet man nach der Phaseninversionstemperatur-Methode.

Beispiele

Beispiel 1

In einem Rührreaktor wurden 540 g (2,0 mol) teilgehärtete Palmfettsäure, 209 g (1,4 mol) Adipinsäure und 0,7 g Hypophosphorsäure (50 Gew.-%ig) vorgelegt und bei vermindertem Druck von 30 mbar auf 70°C erhitzt. Anschließend wurden portionsweise 340 g (2,9 mol) Methyl-diethanolamin zutropft und die Temperatur dabei gleichzeitig bis auf 120°C gesteigert. Nach Beendigung der Zugabe wurde der Ansatz auf 180°C erhitzt, der Druck auf 2 mbar abgesenkt und die Mischung über einen Zeitraum von 2 h bei diesen Bedingungen gerührt, bis die Säurezahl auf einen Wert unterhalb von 5 mg KOH/g abgesunken war. Anschließend wurde die Mischung auf 60°C abgekühlt, das Vakuum durch Einleiten von Stickstoff gebrochen und 0,6 g Wasserstoffperoxid in Form einer 30 Gew.-%igen wäßrigen Lösung zugegeben. Für die Quaternierung wurden 700 g des resultierenden Esters bei 50°C in 231 g Isopropylalkohol gelöst und über einen Zeitraum von 1 h mit einer solchen Geschwindigkeit mit 224 g (1,8 mol) Dimethylsulfat versetzt, daß die Temperatur nicht über 65°C anstieg. Nach Beendigung der Zugabe ließ man den Ansatz weitere 4 h rühren, wobei der Gesamtstickstoffgehalt durch Probenentnahme regelmäßig überprüft wurde. Die Reaktion wurde beendet, nachdem ein konstanter Gesamtstickstoffgehalt erreicht wurde. Es wurde ein Produkt mit einem Feststoffgehalt von 80 Gew.-% erhalten.

Beispiel 2

Beispiel 1 wurde wiederholt, es wurden jedoch 540 g (2 mol) teilgehärtete Palmfettsäure, 146 g (1 mol) Adipinsäure, 1 g Hypophosphorsäure und 238 g (2 mol) Methyl-diethanolamin eingesetzt. Der resultierende Ester wurde in 128 g Isopropylalkohol gelöst und mit 237 g (1,88 mol) Dimethylsulfat quaterniert. Es wurde ein Produkt mit einem Feststoffgehalt von 90 Gew.-% erhalten.

Beispiel 3

Analog Beispiel 1 wurde der als Zwischenprodukt erhaltene Fettsäure/Dicarbonsäure-methyl-diethanolaminester bei 45°C mit 100 g Kokosfettalkohol zu einer homogenen Masse verrührt. Anschließend wurde wie in Beispiel 1 beschrieben, jedoch ohne Zusatz von Isopropylalkohol, quaterniert. Es resultierte eine hellfarbige, wachsartige Masse, die sich leicht zu Schuppen verarbeiten ließ.

Beispiel 4

Beispiel 3 wurde wiederholt, anstelle des Kokosfettalkohols jedoch 100 g einer 35 Gew.-%igen wäßrigen Paste eines Alkyloligoglucosids (Plantaren® APG 2000, Henkel KGaA, Düsseldorf/FRG) eingesetzt. Es resultierte eine hellbeigegefärbte Paste.

Beispiel 5

Beispiel 3 wurde wiederholt, anstelle des Kokosfettalkohols jedoch 100 g eines Gemisches aus einem Kokosfettäuremonoglycerid und einem Talgalkohol + 40 EO-Addukt (Gewichtsverhältnis 1 : 1) eingesetzt. Es resultierte eine hellgelbgefärbte, wachsartige Masse, die sich leicht zu Schuppen verarbeiten ließ.

Beispiele 6, 7 und 8

Beispiel 1 wurde wiederholt, anstelle der Adipinsäure jedoch jeweils 1,4 mol Bernsteinsäure, Glutarsäure bzw. 1,12-Dodecandisäure eingesetzt. Es resultierten in allen drei Fällen wiederum hellfarbige Pasten.

Beispiele 9 und 10

Beispiel 1 wurde wiederholt, jedoch anstelle des Dimethylsulfats jeweils 1,8 mol Methylchlorid bzw. Diethylcarbonat eingesetzt. Es resultierten in beiden Fällen wiederum hellfarbige Pasten.

Beispiel 11

Beispiel 1 wurde wiederholt, der rohe Fettsäure/Dicarbonsäure-methyl-diethanolaminester in einen Autoklaven überführt und mit 5 g – entsprechend 2,5 Gew.-% bezogen auf den Ester – Natriummethylat in Form einer 30 Gew.-%igen methanolischen Lösung versetzt. Der Autoklav wurde dreimal abwechselnd evakuiert und wieder mit Stickstoff beaufschlagt, auf 125°C erhitzt und dann portionsweise mit 44 g (1 mol) Ethylenoxid beaufschlagt. Nach dem Ende der Zugabe ließ man weitere 30 min nachrühren, dann wurde der Autoklav abgekühlt und entspannt. Der ethoxylierte Methyl-diethanolaminester wurde anschließend wie in Beispiel 1 beschrieben quaterniert. Es wurde eine hellgelbgefärbte, fließfähige Paste erhalten.

Beispiele 12 bis 15

Auf Basis des neuen Esterquats gemäß Beispiel 1 wurden eine Haarkonditioniercreme (Beispiel 12) sowie drei Konditioniershampoos (Beispiele 13 bis 15) hergestellt. Die Zusammensetzung und Eigenschaften sind in Tabelle 1 zusammengefaßt:

Tabelle 1

Haarbehandlungsmittel [Mengenangaben als Gew.-%]

Zusammensetzung / Performance	12	13	14	15
Esterquat gemäß Bsp. 1	1,3	1,3	1,3	1,3
Cetearyl Alcohol	3,7	-	-	-
Ceteareth-20	0,5	-	-	-
Sodium Laureth Sulfate	-	37	30	30
Cocoamidopropyl Betaine	-	-	6,8	6,8
Cocoamide DEA (and) Glycerol	-	-	2,0	-
Coco Glucosides	-	-	-	4,0
Natriumchlorid	-	5,0	0,6	3,5
Wasser	ad 100			
Brookfield-Viskosität [mPas]	8.200	7.600	5.900	8.900

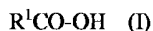
Patentansprüche

1. Esterquats, dadurch erhältlich, daß man Methyldiethanolamine mit einer Mischung aus Fettsäuren und Dicarbonsäuren umsetzt, die resultierenden Ester gegebenenfalls alkoxyliert und anschließend in an sich bekannter Weise quaterniert.

2. Verfahren zur Herstellung von Esterquats, bei dem man Methyldiethanolamine mit einer Mischung aus Fettsäuren und Dicarbonsäuren umsetzt und die resultierenden Ester gegebenenfalls alkoxyliert und anschließend in an sich bekannter Weise quaterniert.

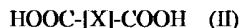
3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß man Methyldiethanolamin einsetzt.

4. Verfahren nach den Ansprüchen 2 und 3, dadurch gekennzeichnet, daß man Fettsäuren der Formel (I) einsetzt,



in der R^1CO für einen aliphatischen, linearen oder verzweigten Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen und 0 und/oder 1, 2 oder 3 Doppelbindungen steht.

5. Verfahren nach den Ansprüchen 2 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man Dicarbonsäuren der Formel (II) einsetzt



in der X für eine gegebenenfalls hydroxysubstituierte Alkylengruppe mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen steht.

6. Verfahren nach den Ansprüchen 2 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man die Fettsäuren und die Dicarbonsäuren – bezogen auf die im Molekül enthaltenen Carboxylgruppen – im molaren Verhältnis von 1 : 1 bis 1 : 2 einsetzt.

7. Verfahren nach den Ansprüchen 2 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß man die Methyldiethanolamine einerseits und die Summe aus Fettsäuren und Dicarbonsäuren andererseits – bezogen auf die insgesamt enthaltenen Carboxylgruppen – im molaren Verhältnis 1 : 1,3 bis 1 : 2,4 einsetzt.

8. Verfahren nach den Ansprüchen 2 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß man Alkylierungsmittel einsetzt, die ausgewählt sind aus der Gruppe, die gebildet wird von Alkylhalogeniden, Dialkylsulfaten und Dialkylcarbonaten.

9. Verfahren nach den Ansprüchen 2 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß man die Quaternierung in Gegenwart von Dispergatoren bzw. Emulgatoren durchführt, die ausgewählt sind aus der Gruppe, die gebildet wird von Fettalkoholen, Polyolen, Partialglyceriden, anionischen Tensiden und nichtionischen Tensiden.

10. Verwendung von Esterquats nach Anspruch 1 zur Herstellung von oberflächenaktiven Mitteln.